

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開 2001-316551 (P2001-316551A)

(43) 【公開日】 平成 13 年 11 月 16 日 (2001.11.16)

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物およびその製造方法

(51) 【国際特許分類第 7 版】

C08L 29/04

B32B 27/20

27/28 102

C08J 3/20 CEX

5/18 CEX

C08K 9/04

C08L 23/08

【FI】

C08L 29/04 A

B32B 27/20 Z

27/28 102

C08J 3/20 CEX B

5/18 CEX

C08K 9/04

C08L 23/08

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 7

【出願形態】 OL

【全頁数】 9

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication 2001 - 31 6551(P2001 - 31 6551A)

(43) [Publication Date of Unexamined Application] Heisei 13 year November 16 day (2001.11.16)

(54) [Title of Invention] RESIN COMPOSITION AND ITS MANUFACTURING METHOD

(51) [International Patent Classification 7th Edition]

C08L 29/04

B32B 27/20

27/28 102

C08J 3/20 CEX

5/18 CEX

C08K 9/04

C08L 23/08

[FI]

C08L 29/04 A

B32B 27/20 Z

27/28 102

C08J 3/20 CEX B

5/18 CEX

C08K 9/04

C08L 23/08

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 7

[Form of Application] OL

[Number of Pages in Document] 9

(21) 【出願番号】 特願 2000-138412 (P2000-138412)

(22) 【出願日】 平成 12 年 5 月 11 日 (2000.5.11)

(71) 【出願人】

【識別番号】 000001085

【氏名又は名称】 株式会社クラレ

【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1621 番地

(72) 【発明者】

【氏名】 岡本 知大

【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 2045 番地の 1
株式会社クラレ内

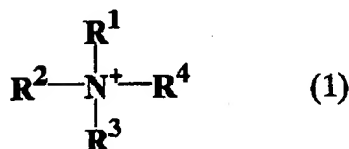
【テーマコード (参考)】 4F0704F0714F1004J002

【Fターム (参考)】 4F070 AA13 AA26 AB01 AB13 AC22
AC27 AC42 AD01 AD07 AE01 AE28 FA04 FA05 FA14 FB0
5 4F071 AA15 AA15X AA29 AA29X AA78 AB17 AB26 AC05
AC12 AE19 AF08 AF30 AG12 AH04 AH05 BA01 BB06 BC0
1 BC02 4F100 AA03A AA03B AA03H AC03A AC03B AC03H
AC05A AC05B AC05H AK07C AK07D AK07G AK69A AK69B A
K69K AL07G AT00C AT00D BA02 BA03 BA04 BA07 BA10A
BA10C BA10D BA11 CA23A CA23B CB00 DE02A DE02B DE0
2H EH17 GB15 GB23 GB66 JB10A JB10B JB10H JD02 JN0
1 4J002 BB221 BE021 DE028 DJ006 EC039 EU137 FB086
(57) 【要約】

【課題】 ビニルアルコール系重合体が本来有する透明性を低下させる事無く、高湿度下においても優れたガスバリアー性を示す樹脂組成物およびその製造方法を提供する事。

【解決手段】 エチレン含有量が 0~70 モル% のビニルアルコール系重合体 (A) および層状珪酸塩の層間に下記式 (1) で示される 4 級アンモニウムイオンが導入された膨潤性層状珪酸塩 (B) からなる樹脂組成物。

【化 1】



(21) [Application Number] Japan Patent Application 2000 - 138412(P2000 - 138412)

(22) [Application Date] 2000 May 11 day (2000.5.11)

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000001085

[Name] KURARAY CO. LTD. (DB 69-053-6750)

[Address] Okayama Prefecture Kurashiki City Sakadzu 1621

(72) [Inventor]

[Name] Okamoto knowledge large

[Address] Inside of Okayama Prefecture Kurashiki City Sakadzu 2045-1 Kuraray Co. Ltd. (DB 69-053-6750)

[Theme Code (Reference)] 4F0704F0714F1004J002

(57) [Abstract]

[Problem] Vinyl alcohol polymer originally transparency which it possesses without decreasing in under high humidity offer resin composition and its manufacturing method which show gas barrier property which is superior.

[Means of Solution] Resin composition which consists of swellable stratified silicate (B) where quaternary ammonium ion where ethylene content in vinyl alcohol polymer (A) of 0 to 70 mole% and interlayer of stratified silicate is shown with the below-mentioned Formula (1) is introduced.

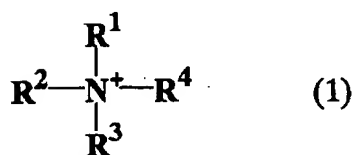
[Chemical Formula 1]

(式中、 R^1 は水素原子、炭素数1～30のアルキル基またはベンジル基を表し、 R^2 および R^3 は $(CH_2CH_2O)_nH$ 、 $(CH_2CH(CH_3)O)_nH$ または炭素数1～30のアルキル基を表し、 R^4 は $(CH_2CH_2O)_nH$ または $(CH_2CH(CH_3)O)_nH$ を表し、 n は1～50を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン含有量が0～70モル%のビニルアルコール系重合体(A)および層状珪酸塩の層間に下記式(1)で示される4級アンモニウムイオンが導入された膨潤性層状珪酸塩(B)からなる樹脂組成物。

【化1】



(式中、 R^1 は水素原子、炭素数1～30のアルキル基またはベンジル基を表し、 R^2 および R^3 は $(CH_2CH_2O)_nH$ 、 $(CH_2CH(CH_3)O)_nH$ または炭素数1～30のアルキル基を表し、 R^4 は $(CH_2CH_2O)_nH$ または $(CH_2CH(CH_3)O)_nH$ を表し、 n は1～50を表す。)

【請求項2】 膨潤性層状珪酸塩(B)がスメクタイト族粘土鉱物またはマイカ族粘土鉱物である請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項3】 エチレン含有量が0～70モル%のビニルアルコール系重合体(A)99.95～70重量%および膨潤性層状珪酸塩(B)0.05～30重量%からなる請求項1または2記載の樹脂組成物。

【請求項4】 エチレン含有量が0～70モル%のビニルアルコール系重合体(A)および層状珪酸塩の層間に下記式(1)で示される4級アンモニウムイオンが導入された膨潤性層状珪酸塩(B)を水およびアルコールからなる混合溶媒に分散させた溶液。

(In Formula, R^1 displays hydrogen atom, carbon number 1 to 30 alkyl group or benzyl group, the R^2 and R^3 (CH_2CH_2O) $_nH$, displays ($CH_2CH(CH_3)O$) $_nH$ or carbon number 1 to 30 alkyl group, R^4 displays (CH_2CH_2O) $_nH$ or ($CH_2CH(CH_3)O$) $_nH$, n displays 1 to 50.)

[Claim(s)]

[Claim 1] Resin composition which consists of swellable stratified silicate (B) where quaternary ammonium ion where ethylene content in vinyl alcohol polymer (A) of 0 to 70 mole% and interlayer of stratified silicate is shown with the below-mentioned Formula (1) is introduced.

[Chemical Formula 1]

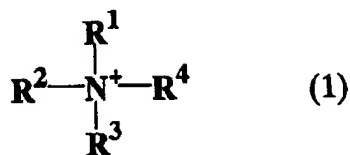
(In Formula, R^1 displays hydrogen atom, carbon number 1 to 30 alkyl group or benzyl group, the R^2 and R^3 (CH_2CH_2O) $_nH$, displays ($CH_2CH(CH_3)O$) $_nH$ or carbon number 1 to 30 alkyl group, R^4 displays (CH_2CH_2O) $_nH$ or ($CH_2CH(CH_3)O$) $_nH$, n displays 1 to 50.)

[Claim 2] Resin composition which is stated in Claim 1 where swellable stratified silicate (B) is smectite clay mineral or the mica family clay mineral.

[Claim 3] Resin composition which ethylene content states in vinyl alcohol polymer (A) 99.95 to 70 weight% of 0 to 70 mole% and the Claim 1 or 2 which consists of swellable stratified silicate (B) 0.05 to 30 weight%.

[Claim 4] Swellable stratified silicate (B) where quaternary ammonium ion where ethylene content in vinyl alcohol polymer (A) of 0 to 70 mole% and interlayer of stratified silicate is shown with below-mentioned Formula (1) is introduced solution which is dispersed to mixed solvent which consists of the water and alcohol.

【化2】



(式中、R¹は水素原子、炭素数1～30のアルキル基またはベンジル基を表し、R²およびR³は(CH₂CH₂O)_nH、(CH₂CH(CH₃)O)_nHまたは炭素数1～30のアルキル基を表し、R⁴は(CH₂CH₂O)_nHまたは(CH₂CH(CH₃)O)_nHを表し、nは1～50を表す。)

【請求項5】 エチレン含有量が0～70モル%のビニルアルコール系重合体(A)および膨潤性層状珪酸塩(B)を、水およびアルコールからなる混合溶媒中に分散させた後、乾燥固化させることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の樹脂組成物の製造方法。

【請求項6】 請求項1～3のいずれかに記載の樹脂組成物からなるフィルム。

【請求項7】 請求項1～3のいずれかに記載の樹脂組成物からなる層を少なくとも1層有する積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はエチレンビニルアルコール共重合樹脂組成物に関する。より詳細には、本発明はガスバリアー性が非常に高く、加工性、透明性に優れた樹脂組成物、該組成物の製造方法、該組成物を用いてなるフィルムおよび積層体に関するものであり、本発明の樹脂組成物やフィルムなどは前記した特性を活かして、食品容器の包材をはじめとして、種々の用途に有効に使用することができる。

【0002】

【従来の技術】近年、軽量性、加工形体の自由度、などの面からプラスチック容器が各種の包装容器として使用されている。中でもエチレン-ビニルアルコール共重合体(以下EVOHと記すことがある)は、ガスバリアー性、保香性に優れた熱可塑性樹脂であり、特に食品包装

[Chemical Formula 2]

(In Formula, R¹ displays hydrogen atom, carbon number 1 to 30 alkyl group or benzyl group, the R² and R³ (CH₂CH₂O)_nH, displays (CH₂CH(CH₃)O)_nH or carbon number 1 to 30 alkyl group, R⁴ displays (CH₂CH₂O)_nH or (CH₂CH(CH₃)O)_nH, n displays 1 to 50.)

[Claim 5] Ethylene content vinyl alcohol polymer (A) and swellable stratified silicate (B) of 0 to 70 mole%, in mixed solvent which consists of water and alcohol after dispersing, drying and solidification the manufacturing method of resin composition which is stated in any of Claim 1 to 3 which designates that it does as feature.

[Claim 6] Film which consists of resin composition which is stated in any of the Claim 1 to 3.

[Claim 7] Laminate which 1 layer possesses layer which consists of the resin composition which is stated in any of Claim 1 to 3 at least.

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention] This invention regards ethylene vinyl alcohol copolymer resin composition. It is something regarding film and laminate which become the manufacturing method of resin composition and said composition where in detail, as for this invention the gas barrier property is higher very, is superior in fabricability and transparency, making use of said composition, resin composition and film etc of this invention before utilize characteristic which was inscribed, can use effectively to the various application with wrapping material of food container as beginning.

[0002]

[Prior Art] Recently, degrees of freedom of lightness and processing form, plastic container it is used from or other aspect as various packing container. ethylene - vinyl alcohol copolymer (EVOH below there are times when you inscribe.) is thermoplastic resin which is superior in gas barrier property

用フィルム、シート、容器などの成形体として広く用いられている。しかし、EVOHは湿度や温度によりヤング率や耐衝撃性などの物性が大きく変化し、特に吸湿によりガスバリアー性が大きく低下する欠点を有している。これを補うためにポリエチレン、ポリプロピレンなどの低吸湿性樹脂をEVOHフィルム、シートにラミネートして吸湿性を低下させる技術（特開昭60-173038、特開昭60-28661、特開昭62-207338）、あるいはEVOHフィルム、シート表面をアセタール化して耐吸水性を向上させる技術（特開昭55-2191、特開昭53-65378）、さらにEVOH中に水膨潤性フィロ珪酸塩を分散させる技術（特開平5-39392）、などが提案されている。

【0003】しかし、前記したラミネート化の方法ではラミネート加工操作を行う必要がある上に、得られたラミネート成形体も徐々に吸湿し、結果的にEVOHのガスバリアー性が低下するため、本質的な解決にはならない。また、アセタール化の方法はEVOHをフィルム、シートに成形後改めてアセタール化の処理工程が必要であり経済的理由から工業的に実用化はされていない。さらに、EVOH中に水膨潤性フィロ珪酸塩を分散させる方法では、ある程度ガスバリアー性は改良されるもののその効果は十分とは言い難く、しかも透明性の低下が大きい問題を有していた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ビニルアルコール系重合体が本来有する透明性を低下させる事無く、高湿度下においても優れたガスバリアー性を示す樹脂組成物およびその製造方法を提供する事にある。そして本発明の目的は上記した樹脂組成物からなるフィルムなどの成形品や包材を提供する事にある。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成すべく本発明者らが鋭意検討した結果、エチレン含有量が0～70モル%のビニルアルコール系重合体（A）および層状珪酸塩の層間に下記式（1）で示される4級アンモニ

and fragrance retention even among them, it is used widely especially food packaging film, as sheet and container or other molded article. But, as for EVOH Young's modulus and impact resistance or other property change largely with the humidity and temperature, it has possessed deficiency where gas barrier property decreases largely with especially absorbed moisture. In order to supply this laminating polyethylene and polypropylene or other low moisture absorption resin in the EVOH film, and sheet moisture absorption technology which decreases (Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-173038, Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-28661 and Japan Unexamined Patent Publication Showa 62-207338), or the acetalization doing EVOH film and sheet surface, technology which improves (Japan Unexamined Patent Publication Showa 55-2191 and Japan Unexamined Patent Publication Showa 53-65378), furthermore technology (Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-39392) and etc which disperse water-swelling phylosilicate salt in the EVOH have been proposed absorbed moisture resistance.

[0003] But, before with method of laminating conversion which was inscribed in addition to being necessary to operate laminate fabrication, the absorbed moisture it does because gas barrier property of EVOH decreases to the resulting, it does not become also laminating molded article which is acquired gradually, substantive solution. In addition, as for method of acetalization after forming changing the EVOH in film, and sheet treatment step of acetalization is necessary and from economic reason utilization is not made industrially. Furthermore, with method which disperses water-swelling phylosilicate salt in EVOH, as for certain extent gas barrier property fully is difficult to call effect of those which are improved, furthermore it had possessed problem whose decrease of the transparency is large.

[0004]

[Problems to be Solved by the Invention] As for objective of this invention, vinyl alcohol polymer originally transparency which it possesses without decreasing, in under high humidity there are times when the resin composition and its manufacturing method which show gas barrier property which is superior are offered. And as for objective of this invention there are times when film or other molded article and the wrapping material which consist of resin composition which was inscribed are offered.

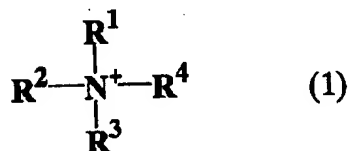
[0005]

[Means to Solve the Problems] In order that above-mentioned object is achieved, while these inventors result of diligent investigation, resin composition which consists of swellable stratified silicate (B) where the quaternary ammonium ion where

ウムイオンが導入された膨潤性層状珪酸塩 (B) からなる樹脂組成物が、ビニルアルコール系重合体が本来有する良好な透明性、外観を保ちつつ、高温湿度下でのガスバリアー性が優れることを見出し、本発明に至った。

【0006】

【化3】



【0007】 (式中、R¹は水素原子、炭素数1~30のアルキル基またはベンジル基を表し、R²およびR³は (CH₂CH₂O)_nH、(CH₂CH(CH₃)O)_nHまたは炭素数1~30のアルキル基を表し、R⁴は (CH₂CH₂O)_nHまたは (CH₂CH(CH₃)O)_nHを表し、nは1~50を表す。)

【0008】 好適な実施態様では、本発明に用いられる膨潤性層状珪酸塩 (B) がスメクタイト族粘土鉱物またはマイカ族粘土鉱物である。また、好適な実施態様では、エチレン含有量が0~70モル%のビニルアルコール系重合体 (A) 99.95~70重量%および膨潤性層状珪酸塩 (B) 0.05~30重量%からなる。

【0009】 好適な実施態様では、本発明の樹脂組成物は、エチレン含有量が0~70モル%のビニルアルコール系重合体 (A) および膨潤性層状珪酸塩 (B) を、水およびアルコールからなる混合溶媒中に分散させた後、乾燥固化させることにより製造される。

【0010】 好適な実施態様では、本発明の樹脂組成物はフィルムに成形して用いられる。また、好適な実施態様では、本発明の樹脂組成物は、本発明の樹脂組成物からなる層を少なくとも一層含んでなる積層体として用いられる。

【0011】

【発明の実施の形態】 以下に本発明について詳細に説明する。本発明に使用されるビニルアルコール系重合体 (A) は、代表的には酢酸ビニルの重合体もしくは酢酸ビニル成分を含む共重合体をケン化することにより得られる。本発明に使用するビニルアルコール系重合体 (A) としては実質的に未変性のビニルアルコール重合体を使

ethylene content in vinyl alcohol polymer (A) of 0 to 70 mole% and interlayer of the stratified silicate is shown with below-mentioned Formula (1) is introduced, vinyl alcohol polymer originally satisfactory transparency which it possesses, maintaining the external appearance, you discovered fact that gas barrier property under high humidity is superior, reached to this invention.

【0006】

【Chemical Formula 3】

【0007】 (In Formula, R¹ displays hydrogen atom, carbon number 1 to 30 alkyl group or benzyl group, the R² and R³ (CH₂CH₂O)_nH, displays (CH₂CH(CH₃)O)_nH or carbon number 1 to 30 alkyl group, R⁴ displays (CH₂CH₂O)_nH or (CH₂CH(CH₃)O)_nH, n displays 1 to 50.)

【0008】 With preferred embodiment, swellable stratified silicate (B) which is used for this invention is smectite clay mineral or the mica family clay mineral. In addition, with preferred embodiment, ethylene content consists of vinyl alcohol polymer (A) 99.95 to 70 weight % and the swellable stratified silicate (B) 0.05 to 30 weight % of 0 to 70 mole%.

【0009】 With preferred embodiment, as for resin composition of this invention, it is produced the ethylene content vinyl alcohol polymer (A) and swellable stratified silicate (B) of 0 to 70 mole%, after dispersing, by the drying and solidification doing in mixed solvent which consists of water and alcohol.

【0010】 With preferred embodiment, as for resin composition of this invention forming in film, it is used. In addition, with preferred embodiment, as for resin composition of this invention, at least one layer including layer which consists of resin composition of this invention, it is used as laminate which becomes.

【0011】

【Embodiment of Invention】 You explain in detail below concerning this invention. vinyl alcohol polymer (A) which is used for this invention is acquired by saponification doing the polymer of vinyl acetate or copolymer which includes vinyl acetate component in the representative. As vinyl alcohol polymer (A) which is used for this invention it is good using

用しても良く、エチレンなどに代表される α -オレフィンで変性されたビニルアルコール共重合体を用いても良く、得られる樹脂のガスバリア性等の観点から、変性を行う場合はエチレンで変性されたエチレン-ビニルアルコール系共重合体（以下、EVOHと略記することがある）を用いることが特に好ましい。ただし、EVOHを使用する場合はそのエチレン含有量が70モル%以下であることが必須である。エチレン含有量が70モル%を超える場合は、樹脂組成物が十分なガスバリア性を得ることが出来ない。

【0012】ビニルアルコール系重合体（A）が実質的にポリビニルアルコールのみからなり、エチレン変性がなされていない場合は、ケン化度によって影響は受けるものの、一般に水溶性に優れる点で好ましい。これに対し、ビニルアルコール系重合体（A）がエチレン含有量が20～70モル%のEVOHである場合は、熔融成形性に優れ、かつ、高湿度下においても優れたガスバリア性を有するという本発明の効果を十分に奏することが出来る観点から特に好ましい。熔融成形性と高湿度下におけるガスバリア性の観点からは、エチレン含有量の下限は25モル%以上であることがより好ましい。同様な観点から、エチレン含有量の上限は55モル%以下であることがより好ましく、50モル%以下であることが特に好ましい。本発明で用いられるビニルアルコール系重合体（A）がエチレン含有量20～70モル%のEVOHである場合は、メルトインデックス（測定条件：温度190℃、荷重2160g、以下MIと記す）が0.1～50g/10分の範囲であることが、樹脂組成物の熔融成形性の観点から特に好ましい。

【0013】また、エチレン単位の含有率が2～18モル%の場合は、上記の二者の中間的な性質が得られ、ビニルアルコール系重合体（A）がポリビニルアルコールのみからなる場合ほどではないものの、水溶性に優れ、得られる樹脂組成物の耐水性がポリビニルアルコールのみからなる場合よりも高くなる点で好適である。また、エチレン単位の含有率を2～18モル%とすることで、ポリビニルアルコールのみからなる場合よりも、本発明の樹脂組成物からなる成形物の耐屈曲性を向上させることが可能である観点で好適である。

【0014】また、ビニルアルコール系重合体（A）のビニルエステル単位のケン化度としては、10～100モル%の範囲から選ばれ、50～100モル%が好ましく、80～100モル%がより好ましく、95～100モル%がさらに好ましく、98～100モル%が特に好ましく、さらには99～100モル%が最良である。ケ

unmodified vinyl alcohol polymersubstantially, making use of vinyl alcohol copolymer which modified is done withthe -olefin which is represented in ethylene etc it is good, when the from gas barrier property or other viewpoint of resin which is acquired, modified isdone, especially it is desirable with ethylene to use ethylene - vinyl alcohol copolymer (Below , EVOH there are times when you briefly describe.)which modified is done. However, when EVOH is used, it is necessary for ethylene content to be the 70 mole % or less. When ethylene content exceeds 70 mole%, resin composition cannot acquire satisfactory gas barrier property.

[0012] Vinyl alcohol polymer (A) consists of only poly vinyl alcohol substantially, when ethylene modified hasnot done, influence although it receives, is desirable in pointwhich is superior generally in water solubility with degree of saponification. Vis-a-vis this, when vinyl alcohol polymer (A) ethylene content is EVOH of 20 to 70 mole%, especially it is desirable from viewpoint which can possess effectof this invention that in satisfactory it is superior in melt forming property, at the same time, in under high humidity possesses gas barrier property which is superior. As for lower limit of ethylene content it is more desirable from melt forming property andthe viewpoint of gas barrier property in under high humidity to be a 25 mole% or greater. From similar viewpoint, as for upper limit of ethylene content it is moredesirable to be a 55 mole % or less, especially it is desirable to be a 50 mole % or less. When vinyl alcohol copolymer (A) which is used with this invention is EVOH of ethylene content 20 to 70 mole%, especially it is desirable from viewpoint of melt forming property of resin compositionfor melt index (MI below measurement condition : temperature 190 °C, load 2160g and you inscribe.) to be range of 0.1 to 50 g/10 min.

[0013] In addition, when content of ethylene unit is 2 to 18 mole%, it is ideal inthe point where intermediate property of above-mentioned two is acquired,when vinyl alcohol polymer (A) consists of only poly vinyl alcohol about, although is not, issuperior in water solubility, becomes high in comparison with when the water resistance of resin composition which is acquired consists of only poly vinyl alcohol. In addition, by fact that content of ethylene unit is designated as the 2 to 18 mole%, bending resistance of molded article which consists of resin composition of the this invention in comparison with when it consists of only poly vinyl alcohol, it is ideal with viewpoint whose it is possible to improve.

[0014] In addition, it is chosen from range of 10 to 100 mole% as degree of saponification of the vinyl ester unit of vinyl alcohol polymer (A), 50 to 100 mole% is desirable, 80 to 100 mole% is moredesirable, 95 to 100 mole% furthermore is desirable, 98 to 100 mole% especially isdesirable, furthermore 99 to 100 mole% is optimum degree of saponification

ン化度は余り低すぎると結晶化度を低下させたり、また溶融成形時の熱安定性が悪化する場合があるので、ケン化度は高い方が好ましい。ここでビニルエステルとしては酢酸ビニルが代表例として挙げられるが、その他にプロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、パレリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステルも挙げられる。これらのビニルエステルは一種あるいは二種以上混合して使用してもよい。また、ビニルアルコール系重合体(A)はエチレン含有量、ケン化度、重合度のうちの少なくとも一つが異なるビニルアルコール系重合体を混合して使用してもよい。

【0015】本発明に使用されるビニルアルコール系重合体(A)は溶融粘度調整などを目的として、ビニルシラン化合物を0.0001~0.5モル%の範囲で含有する事ができる。ビニルシランはケイ素を含有するオレフィン性不飽和モノマーを使用する事によって導入され、該モノマーとしては特開昭61-290046号に開示されるような従来既知のモノマーが使用でき、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリプロピオニオキシシラン、などが例示される。

【0016】また、本発明に使用されるビニルアルコール系重合体(A)がエチレン含有量0~19モル%のビニルアルコール系重合体である場合は、架橋剤を添加することが、本発明の樹脂組成物の層間接着性や耐屈曲性を向上させる観点から好ましい。この場合、架橋剤としては特に指定はなく既知の架橋剤のいずれもが好ましく使用できる。かかる架橋剤としては、フェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、ポリアミドポリ尿素、ジメチロール尿素、ジメチロールメラミン、多価エポキシ化合物、ジアルデヒド化合物、多価イソシアネート樹脂、アジリジン化合物、ポリアミドアミンエピクロロヒドリン化合物、活性化ビニル化合物、ジカーボネート化合物、コロイダルシリカ、ジルコニウム塩、多価金属塩、ホウ酸、リン酸、ポリアクリル酸、ジカルボン酸、アジピン酸無水物、コハク酸無水物及びテトライソプロピルチタネート、ジイソプロポキシビス(アセチルアセトン)チタネート等のチタン化合物等が例示される。また、3-グリシドプロピルメトキシシラン等のカップリング剤、パーオキシド等のラジカル発生剤等もあげられる。

【0017】中でも、活性化ビニル化合物、ジカーボネート化合物、コロイダルシリカ、ジルコニウム塩、多価金属塩、ホウ酸、リン酸、ポリアクリル酸、ジカルボン酸、アジピン酸無水物、コハク酸無水物及びテトライソプロピルチタネート、ジイソプロポキシビス(アセチルアセトン)チタネート等のチタン化合物が好ましく、コロイダルシリカ、ジルコニウム塩、多価金属塩、ホウ酸

decreases when excessively it is too low, degree of crystallization, because there are times when in addition thermal stability at time of melt molding deteriorates, as for degree of saponification higher one is desirable. vinyl acetate it is listed as representative example but, in addition also vinyl propionate, the vinyl pivalate, vinyl valerate, vinyl caprate and vinyl benzoate or other vinyl ester are listed here as the vinyl ester. one kind, two kinds or more mixing, it is possible to use these vinyl ester. In addition, mixing vinyl alcohol polymer where at least one inside ethylene content, the degree of saponification and degree of polymerization differs, it is possible to use vinyl alcohol polymer (A).

[0015] As for vinyl alcohol polymer (A) which is used for this invention, it is possible to contain vinyl silane compound in range of 0.0001 to 0.5 mole% with melt viscosity adjustment etc as the objective. vinyl silane, can be introduced by using olefinic unsaturated monomer which contains the silicon, be able to use kind of known is disclosed in Japan Unexamined Patent Publication Showa 61-290046 number as said monomer monomer until recently, vinyl trimethoxysilane, vinyl methyl dimethoxy silane, the vinyl triacetoxysilane, vinyl tripropionyloxy silane and etc are illustrated.

[0016] In addition, when vinyl alcohol polymer (A) which is used for this invention is vinyl alcohol polymer of ethylene content 0 to 19 mole%, to add crosslinking agent, interlaminar adhesiveness and bending resistance of resin composition of this invention it is desirable from viewpoint which improves. In this case, as crosslinking agent there is not especially appointment and can use in each case of known crosslinking agent desirably. As this crosslinking agent, phenolic resin, melamine resin, urea resin, polyamide polyurea, dimethylol urea, the dimethylol melamine, polyvalent epoxy compound, dialdehyde compound, polyfunctional isocyanate resin, aziridine compound, polyamide amine epichlorohydrin compound and the activated vinyl compound, dicarbonate compound, colloidal silica, zirconium salt, polyvalent metal salt, the boric acid, phosphoric acid, polyacrylic acid, dicarboxylic acid, adipic acid anhydride, succinic acid anhydride and the tetraisopropyl titanate and diisopropoxy bis (acetylacetone) titanate or other titanium compound etc are illustrated. In addition, also 3-glycidyl propyl methoxy silane or other coupling agent and peroxide or other radical generator etc are lifted.

[0017] Among them, activated vinyl compound, dicarbonate compound, colloidal silica, zirconium salt, polyvalent metal salt, boric acid, phosphoric acid, polyacrylic acid, dicarboxylic acid, adipic acid anhydride, succinic acid anhydride and tetraisopropyl titanate and diisopropoxy bis (acetylacetone) titanate or other titanium compound are desirable, colloidal silica, zirconium salt, polyvalent metal

、リン酸及びテトライソプロピルチタネート、ジイソプロポキシビス（アセチルアセトン）チタネート等のチタン化合物が、リサイクル時の生産性に優れより好ましく、コロイダルシリカ、ジルコニウム塩、ホウ酸及び、テトライソプロピルチタネート、ジイソプロポキシビス（アセチルアセトン）チタネート等のチタン化合物が特に好ましく、テトライソプロピルチタネート、ジイソプロポキシビス（アセチルアセトン）チタネートが、諸性能のバランスに優れ最適である。

【0018】また、本発明に使用されるビニルアルコール系重合体（A）がエチレン含有量20～70モル%のエチレン-ビニルアルコール系共重合体（EVOH）である場合は樹脂組成物の諸特性を改良する観点からホウ素化合物、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、リン化合物などを添加することが好適である。

【0019】ここでホウ素化合物としては、ホウ酸類、ホウ酸エステル、ホウ酸塩、水素化ホウ素類等が挙げられる。具体的には、ホウ酸類としては、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸などが挙げられ、ホウ酸エステルとしてはホウ酸トリエチル、ホウ酸トリメチルなどが挙げられ、ホウ酸塩としては上記の各種ホウ酸類のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、ホウ砂などが挙げられる。これらの化合物のうちでもオルトホウ酸（以下、単にホウ酸と表示する場合がある）が好ましい。

【0020】ホウ素化合物をブレンドする場合、ホウ素化合物の含有量は好ましくはホウ素元素換算で20～2000ppm、より好ましくは50～1000ppmである。この範囲にあることで加熱溶融時のトルク変動が抑制されたEVOHを得ることができる。20ppm未満ではそのような効果が小さく、2000ppmを超えるとゲル化しやすく、成形性不良となる場合がある。

【0021】また、本発明に使用されるビニルアルコール系重合体（A）がエチレン含有量20～70モル%のエチレン-ビニルアルコール系共重合体（EVOH）である場合は、アルカリ金属塩をアルカリ金属元素換算で5～5000ppm含有させることも層間接着性などの改善のために効果的であることから好ましい。

【0022】アルカリ金属塩のより好適な含有量はアルカリ金属元素換算で20～1000ppm、さらには30～500ppmである。ここでアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどがあげられ、アルカリ金属塩としては、一価金属の脂肪族カルボン酸塩、芳香族カルボン酸塩、金属錯体等が挙げられる。例えば、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、エチレンジアミン四酢酸のナトリウム塩等が挙げられる。中でも酢酸ナトリウム、酢酸カリウムが好適である。

salt, boric acid, phosphoric acid and tetraisopropyl titanate and diiso propoxy bis (acetylacetone) titanate or other titanium compound, are more desirable than being superior in the productivity at time of recycle, colloidal silica, zirconium salt, boric acid and tetraisopropyl titanate and diiso propoxy bis (acetylacetone) titanate or other titanium compound especially are desirable, tetraisopropyl titanate and the diiso propoxy bis (acetylacetone) titanate, are superior in balance of performance and it is a optimum.

[0018] In addition, when vinyl alcohol polymer (A) which is used for this invention is ethylene - vinyl alcohol copolymer (EVOH) of ethylene content 20 to 70 mole%, it is ideal to add boric acid compound, alkali metal salt, alkaline earth metal salt and the phosphorus compound etc from viewpoint which improves property of resin composition.

[0019] boric acid, boric acid ester, borate and borohydride etc are listed here as the boric acid compound. Concretely, you can list orthoboric acid, metaboric acid and tetraboric acid etc as the boric acid, you can list triethyl borate and trimethyl borate etc as boric acid ester, the alkali metal salt of above-mentioned various boric acid, you can list alkaline earth metal salt and the borax etc as borate. orthoboric acid (Below, there are times when boric acid it indicates simply.) is desirable even among these compound.

[0020] When boric acid compound it blends, content of boric acid compound is 20 to 2000 ppm and the more preferably 50 to 1000 ppm with preferably boron calculation as the element. EVOH where torque oscillation at time of heating and melting is controlled by the fact that it is in this range can be acquired. There are times when under 20 ppm that kind of effect is small, when it exceeds 2000 ppm, gelation is easy to do, moldability deficiency becomes.

[0021] In addition, when vinyl alcohol polymer (A) which is used for this invention is ethylene - vinyl alcohol copolymer (EVOH) of ethylene content 20 to 70 mole%, alkali metal salt with alkali metal calculation as the element 5 to 5000 ppm it is desirable from the fact that also fact that it contains is effective for interlaminar adhesiveness or other improvement.

[0022] Preferred content from of alkali metal salt 20 to 1000 ppm, furthermore is 30 to 500 ppm with the alkali metal calculation as the element. You can list lithium, sodium and potassium etc here as alkali metal, the aliphatic carboxylate salt of monovalent metal, you can list aromatic carboxylate and metal complex etc as the alkali metal salt. You can list for example sodium acetate, potassium acetate, sodium stearate, potassium stearate and sodium salt etc of ethylenediamine tetraacetic acid. sodium acetate and potassium acetate are ideal even among them.

【0023】本発明に使用されるビニルアルコール系重合体(A)がエチレン含有量20~70モル%のエチレン-ビニルアルコール系共重合体(EVOH)である場合は、アルカリ土類金属塩を添加することも好適である。アルカリ土類金属塩を添加した場合、該樹脂組成物を用いた溶融成形時におけるロングラン性を向上させることが可能である。アルカリ土類金属塩は特に限定されないが、マグネシウム塩、カルシウム塩、バリウム塩、ベリリウム塩など挙げられ、特にマグネシウム塩とカルシウム塩が好適である。アルカリ土類金属塩のアニオン種も特に限定されるものではないが、酢酸アニオンやリン酸アニオンが好適である。アルカリ土類金属の含有量は金属換算で10~200ppmが好適であり、より好適には10~100ppmである。アルカリ土類金属の含有量が10ppm未満の場合はロングラン性の改善効果が不充分となる虞があり、200ppmを越えると樹脂溶融時の着色が激しくなる。

【0024】また、本発明に使用されるビニルアルコール系重合体(A)がエチレン含有量20~70モル%のエチレン-ビニルアルコール系共重合体(EVOH)である場合は、リン化合物をリン元素換算で2~200ppm、より好適には3~150ppm、最適には5~100ppm含有させることも好ましい。EVOH中のリン濃度が2ppmより少ない場合や200ppmより多い場合には、溶融成形性及び熱安定性に問題を生じることがある。特に、長時間にわたる溶融成形を行なう際のゲル状ブツの発生や着色の問題が発生しやすくなる。

【0025】EVOH中に配合するリン化合物の種類は特に限定されるものではない。リン酸、亜リン酸等の各種の酸やその塩等を用いることができる。リン酸塩としては第1リン酸塩、第2リン酸塩、第3リン酸塩のいずれの形で含まれていても良く、そのカチオン種も特に限定されるものではないが、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩であることが好ましい。中でもリン酸2水素ナトリウム、リン酸2水素カリウム、リン酸水素2ナトリウム、リン酸水素2カリウムの形でリン化合物を添加することが好ましく、特に好ましくはリン酸2水素ナトリウム、リン酸2水素カリウムである。

【0026】さらに本発明に使用されるビニルアルコール系重合体(A)は、本発明の目的を損なわない範囲において、少量の共重合モノマーで変成されていても良い。変成モノマーとしては上述したように、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンなどの α -オレフィンの他、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイン酸、フタル酸、イタコン酸、高級脂肪酸ビニルエステル、アルキルビニルエーテル

[0023] When vinyl alcohol polymer (A) which is used for this invention is ethylene - vinyl alcohol copolymer (EVOH) of ethylene content 20 to 70 mole%, also it is ideal to add alkaline earth metal salt. When alkaline earth metal salt is added, long run behavior at time of melt molding which uses the said resin composition it is possible to improve. alkaline earth metal salt especially is not limited. magnesium salt, calcium salt, barium salt and beryllium salt etc it is listed, the especially are magnesium salt and calcium salt ideal. It is not something where also anion type of alkaline earth metal salt especially is limited. acetic acid anion and phosphoric acid anion are ideal. content of alkaline earth metal 10 to 200 ppm is ideal with metal conversion, is 10 to 100 ppm more ideally. When content of alkaline earth metal is under 10 ppm, when there is an apprehension where improvement effect of long run behavior becomes unsatisfactory, exceeds the 200 ppm coloration at time of resin melting becomes extreme.

[0024] In addition, when vinyl alcohol polymer (A) which is used for this invention is ethylene - vinyl alcohol copolymer (EVOH) of ethylene content 20 to 70 mole%, phosphorus compound with phosphorus conversion 2 to 200 ppm, compared to ideally 5 to 100 ppm also it is desirable in 3 to 150 ppm and optimum to contain. When phosphorus concentration in EVOH is less than 2 ppm and when it is more than 200 ppm, there are times when problem is caused in melt forming property and thermal stability. Especially, case where melt molding which covers lengthy is done the problem of occurrence and coloration of gelled matter becomes easy to occur.

[0025] Types of phosphorus compound which is combined in EVOH is not something which especially is limited. phosphoric acid, phosphorous acid or other various acid and its salt etc can be used. It is good being included in whichever shape of 1st phosphate, 2nd phosphate and tertiary phosphate as phosphate, it is not something where also cation type especially is limited. It is desirable to be a alkali metal salt and a alkaline earth metal salt. It is desirable even among them to add phosphorus compound in form of the sodium dihydrogen phosphate, potassium dihydrogen phosphate, disodium hydrogen phosphate and phosphoric acid hydrogen dipotassium, it is a particularly preferably sodium dihydrogen phosphate and a potassium dihydrogen phosphate.

[0026] Furthermore vinyl alcohol polymer (A) which is used for this invention change is good being formed with copolymer monomer of trace in range which does not impair the object of this invention. As metamorphic monomer above-mentioned way, other than the propylene, 1-butene, 1-hexene and 4-methyl-1-pentene or other -olefin, acrylic acid ester, the methacrylic acid ester, maleic acid, phthalic acid, itaconic acid, high grade aliphatic vinyl ester, alkyl vinyl

、N-ビニルピロリドン、N-ノルマルブトキシメチルアクリルアミド、N-(2-ジメチルアミノエチル)メタクリルアミド類あるいはその4級化物、N-ビニルイミダゾールあるいはその4級化物を例示する事ができる。

【0027】一般的に層状珪酸塩はシリカ四面体シートとマグネシウム八面体シートまたはアルミニウム八面体シートとが2層または3層構造を形成し、さらにこれらが数〜数十層積層した構造を有している。具体例としてカオリナイト、パイロフィナイト、スメクタイト、バーミキュライト、マイカなどの粘土鉱物が挙げられるが、本発明に用いられる膨潤性層状珪酸塩(B)はモンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、ステブンスイトなどに例示されるスメクタイト族粘土鉱物またはパラゴナイト、レピドライト、マーガライト、クリントナイト、アナナイトなどに例示されるマイカ族粘土鉱物を用いるのが、4級アンモニウムイオンの導入が容易であることから好ましい。これらの層状珪酸塩は天然のものであっても、合成されたものであっても良く、また、例示した膨潤性層状珪酸塩(B)の1種を用いても、2種以上を混合して用いても良い。

【0028】スメクタイト族粘土鉱物またはマイカ族粘土鉱物などの層状珪酸塩は層間にアルカリ金属カチオンおよびアルカリ土類金属カチオンが存在しているが、これらを種々のカチオン性有機化合物と交換する事によって膨潤性層状珪酸塩を合成する事が可能である。具体的には4級アンモニウム塩水溶液を層状珪酸塩を水中に分散させた懸濁液に対して層状珪酸塩の陽イオン交換容量の当量となるように加え、4級アンモニウム塩の分解点以下の温度で反応させることによって膨潤性層状珪酸塩(B)が合成される。

【0029】本発明においては層状珪酸塩の層間に導入される4級アンモニウムイオンが下記式(1)で示される構造である事が、水およびアルコール混合溶媒中でビニルアルコール系重合体(A)と分散させる際に膨潤性層状珪酸塩の凝集を防ぎ、目的とする樹脂組成物のガスバリアー性および透明性を発現する観点から重要である。

【0030】

ether, the N-vinyl pyrrolidone, N-normal butoxy methyl acrylamide and N-(2-di methylamino ethyl) methacrylamides or quaternized product, N-vinyl imidazole or it is possible to illustrate quaternized product.

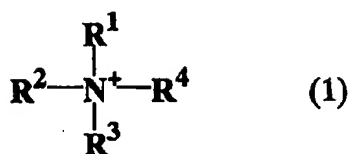
[0027] As for stratified silicate silica tetrahedron sheet and magnesium octahedron sheet or aluminum octahedron sheet forms two-layer or three-layer structure generally, furthermore these several to several tens layer have had structure which is laminated. As embodiment kaolinite (DANA 71.1.1.2), Pyrophyllite, You can list smectite, vermiculite (DANA 71.2.2d.3) and mica or other clay mineral, but as for swellable stratified silicate (B) which is used for this invention to use smectite clay mineral which is illustrated to the montmorillonite (DANA 71.3.1a.2), beidellite (DANA 71.3.1a.1), nontronite (DANA 71.3.1a.3), saponite (DANA 71.3.1b.2), hectorite (DANA 71.3.1b.4), saucornite and the stevensite (DANA 71.3.1b.6) etc or mica family clay mineral which is illustrated to paragonite, the lepidolite (DANA 71.2.2b.7), margarite, clintonite and anandite etc, it is desirable from the fact that introduction of quaternary ammonium ion is easy. Also mixing 2 kinds or more, it is good making use of 1 kind of swellable stratified silicate (B) where these stratified silicate also it was good being natural ones being something which is synthesized, in addition, it illustrated using.

[0028] As for smectite clay mineral or mica family clay mineral or other stratified silicate alkali metal cation and alkaline earth metal cation exist in the interlayer, but, it is possible to synthesize swellable stratified silicate by exchanging these with various cation organic compound. Concretely in order to become equivalent of cation exchange capacity of stratified silicate, vis-a-vis suspension which disperses stratified silicate to underwater to the swellable stratified silicate (B) is synthesized quaternary ammonium salt aqueous solution by reacting with temperature below the decomposition temperature of quaternary ammonium salt in addition.

[0029] Regarding to this invention, it is important from gas barrier property of resin composition where being a construction where quaternary ammonium ion which is introduced into interlayer of stratified silicate is shown with below-mentioned Formula (1), in water and the alcohol mixed solvent prevents cohesion of swellable stratified silicate occasion where it disperses, vinyl alcohol polymer (A) makes objective and viewpoint which reveals the transparency.

[0030]

【化4】



【0031】（式中、R¹は水素原子、炭素数1～30のアルキル基またはベンジル基を表し、R²およびR³は（CH₂CH₂O）_nH、（CH₂CH（CH₃）O）_nHまたは炭素数1～30のアルキル基を表し、R⁴は（CH₂CH₂O）_nHまたは（CH₂CH（CH₃）O）_nHを表し、nは1～50を表す。）

【0032】4級アンモニウムイオンを導入するためには該イオンを含む4級アンモニウム塩が用いられ、限定はされないが具体例として、ポリオキシエチレントリアルキルアンモニウムクロリド、ポリオキシエチレントリアルキルアンモニウムブロリド、ポリオキシエチレンジアルキルアンモニウムクロリド、ポリオキシエチレンジアルキルアンモニウムアセテート、ジ（ポリオキシエチレン）ジアルキルアンモニウムクロリド、ジ（ポリオキシエチレン）ジアルキルアンモニウムブロミド、ジ（ポリオキシエチレン）アルキルアンモニウムクロリド、ジ（ポリオキシエチレン）アルキルアンモニウムアセテート、トリ（ポリオキシエチレン）アルキルアンモニウムクロリド、トリ（ポリオキシエチレン）アルキルアンモニウムブロミド、トリ（ポリオキシエチレン）アルキルアンモニウムアセテート、ポリオキシプロピレントリアルキルアンモニウムクロリド、ポリオキシプロピレントリアルキルアンモニウムブロミド、ジ（ポリオキシプロピレン）ジアルキルアンモニウムクロリド、ジ（ポリオキシプロピレン）ジアルキルアンモニウムブロミド、トリ（ポリオキシプロピレン）アルキルアンモニウムクロリド、トリ（ポリオキシプロピレン）アルキルアンモニウムブロミド、などが挙げられる。

【0033】本発明の樹脂組成物はビニルアルコール系重合体（A）および膨潤性層状珪酸塩（B）からなる。好ましくは、本発明の樹脂組成物はビニルアルコール系重合体（A）99.95～70重量%および膨潤性層状珪酸塩（B）0.05～30重量%からなる。より好ましくはビニルアルコール系重合体（A）99.5～75重量%および膨潤性層状珪酸塩（B）0.5～25重量%からなり、さらに好ましくはビニルアルコール系重合体（A）99.5～85重量%および膨潤性層状珪酸塩（B）0.5～15重量%からなり、特に好ましくはビニルアルコール系重合体（A）99.5～90重量%および膨潤性層状珪酸塩（B）0.5～10重量%からなる。ビニルアルコール系重合体（A）の含有量が99.95重量%を超える場合および膨潤性層状珪酸塩（B）の含有量が0.05重量%に満たない場合は、ガスバリア

[Chemical Formula 4]

[0031] (In Formula, R¹ displays hydrogen atom, carbon number 1 to 30 alkyl group or benzyl group, the R² and R³ (CH₂CH₂O)_nH, displays (CH₂CH(CH₃)O)_nH or carbon number 1 to 30 alkyl group, R⁴ displays (CH₂CH₂O)_nH or (CH₂CH(CH₃)O)_nH, n displays 1 to 50.)

[0032] In order to introduce quaternary ammonium ion, as for limitation it is not done the quaternary ammonium salt which includes said ion to be used, polyoxyethylene trialkyl ammonium chloride and polyoxyethylene trialkyl ammonium bromide, you can list polyoxyethylene dialkyl ammonium chloride, polyoxyethylene dialkyl ammonium acetate, di (polyoxyethylene) dialkyl ammonium chloride, di (polyoxyethylene) dialkyl ammonium bromide, the di (polyoxyethylene) alkyl ammonium chloride, di (polyoxyethylene) alkyl ammonium acetate, tri (polyoxyethylene) alkyl ammonium chloride, tri (polyoxyethylene) alkyl ammonium bromide, tri (polyoxyethylene) alkyl ammonium acetate, polyoxypropylene trialkyl ammonium chloride, the polyoxypropylene trialkyl ammonium bromide, di (polyoxypropylene) dialkyl ammonium chloride, di (polyoxypropylene) dialkyl ammonium bromide, tri (polyoxypropylene) alkyl ammonium chloride, tri (polyoxypropylene) alkyl ammonium bromide and etc but as embodiment.

[0033] Resin composition of this invention consists of vinyl alcohol polymer (A) and swellable stratified silicate (B). resin composition of preferably and this invention consists of vinyl alcohol polymer (A) 99.95 to 70 weight% and the swellable stratified silicate (B) 0.05 to 30 weight%. It consists of more preferably vinyl alcohol polymer (A) 99.5 to 75 weight% and swellable stratified silicate (B) 0.5 to 25 weight%, furthermore consists of the preferably vinyl alcohol polymer (A) 99.5 to 85 weight% and swellable stratified silicate (B) 0.5 to 15 weight%, consists of particularly preferably vinyl alcohol polymer (A) 99.5 to 90 weight% and swellable stratified silicate (B) 0.5 to 10 weight%. When content of vinyl alcohol polymer (A) exceeds 99.95 weight% and when content of the swellable stratified silicate (B) is not full in 0.05 weight%, there is an apprehension where the improvement effect of gas barrier property becomes

ア-性の改善効果が不十分になる虞がある。また、ビニルアルコール系重合体 (A) の含有量が70重量%に満たない場合および膨潤性層状珪酸塩 (B) の含有量が30重量%を超える場合は、樹脂組成物の透明性が不十分になる虞がある。

【0034】そして本発明における樹脂組成物はビニルアルコール系重合体 (A) 中に膨潤性層状珪酸塩 (B) が均一に分散している事が特に好ましい。本発明の樹脂組成物の製造方法は特に限定されないが、好適な方法としては以下に示す方法が例示される。すなわち、膨潤性層状珪酸塩 (B) を水中に分散してコロイド溶液を作製し、次いでメチルアルコール、n-プロピルアルコールあるいはイソプロピルアルコールなどのアルコールおよび必要に応じて水を添加した後、さらにビニルアルコール系重合体 (A) を添加し、加熱攪拌してビニルアルコール系重合体 (A) を溶解させることにより、水およびアルコール混合溶媒中に膨潤性層状珪酸塩 (B) およびビニルアルコール系重合体 (A) が均一に分散した溶液を得る。該溶液を冷却固化後、粉碎、乾燥して本発明が目的とする樹脂組成物を得る事が出来る。また、水およびアルコール混合溶媒中に溶解されたEVOH溶液に膨潤性層状珪酸塩 (B) を添加、攪拌し、冷却固化後、粉碎、乾燥する方法を採用しても良い。あるいは、該ビニルアルコール系重合体 (A) の溶液と膨潤性層状珪酸塩 (B) のコロイド溶液を混合、攪拌し、冷却固化後、粉碎、乾燥する方法を採用しても良い。また、予め上述の方法で膨潤性層状珪酸塩 (B) を高濃度で含有するビニルアルコール系重合体 (A) 溶液を作成し、これとビニルアルコール系重合体 (A) を溶解混練する方法を採用しても良い。また溶融混練機を使用し、ビニルアルコール系重合体 (A) の融点以上で溶融している中に膨潤性層状珪酸塩 (B) のコロイド溶液を滴下させて混練を行う方法を採用しても良い。ビニルアルコール系重合体 (A) と膨潤性層状珪酸塩 (B) を混合した後の乾燥条件は特に制限されないが、溶媒である水およびアルコールの残存量が極少量となる条件を採用するのが好ましい。

【0035】本発明の樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲において、他の熱可塑性樹脂組、充填剤、乾燥剤、帯電防止剤、酸化防止剤、帯電防止剤、着色剤、難燃剤、紫外線防止剤、滑剤などを配合することができる。特に、乾燥剤を配合する事により本発明の目的とする高湿度下でのガスバリア性を更に向上させることが可能である。具体的乾燥剤の例としては、水和物形成性の塩類、即ち結晶水として水分を吸収する塩類、とりわけリン酸一ナトリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三リチウム、ピロリン酸ナトリ

unsatisfactory. In addition, when content of vinyl alcohol polymer (A) is not full in 70 weight% and when content of swellable stratified silicate (B) exceeds 30 weight%, there is an apprehension where transparency of resin composition becomes unsatisfactory.

[0034] And as for resin composition in this invention especially it is desirable for the swellable stratified silicate (B) to be dispersed to uniform in vinyl alcohol polymer (A). manufacturing method of resin composition of this invention especially is not limited. method which is shown below as preferred method is illustrated. Dispersing namely, swellable stratified silicate (B) to underwater, it produces colloid solution, methyl alcohol and n-propyl alcohol is next to be after adding isopropyl alcohol or other alcohol and according to need water, furthermore it adds vinyl alcohol polymer (A), heating and stirring does and it obtains the solution which swellable stratified silicate (B) and vinyl alcohol polymer (A) disperse to uniform in the water and alcohol mixed solvent by melting vinyl alcohol polymer (A). After cooling and solidification, powder fragment, drying said solution, it can obtain resin composition which this invention makes objective. In addition, to water and EVOH solution which is melted in alcohol mixed solvent it adds, agitates swellable stratified silicate (B), after cooling and solidification, powder fragment, it is good adopting method which is dried. Or, it mixes, agitates solution of said vinyl alcohol polymer (A), and colloid solution of the swellable stratified silicate (B) after cooling and solidification, powder fragment, it is good adopting method which is dried. In addition, it draws up vinyl alcohol polymer (A) solution which beforehand with the above-mentioned method contains swellable stratified silicate (B) with high concentration, this and it is good adopting method which vinyl alcohol polymer (A) melting is kneaded. In addition you use melt mixer, while being dissolving with melting point or higher of vinyl alcohol polymer (A), dripping colloid solution of swellable stratified silicate (B), you are good adopting the method which does kneading. After mixing vinyl alcohol polymer (A) and swellable stratified silicate (B), drying condition especially is not restricted. It is desirable to adopt condition where residual amount of water and the alcohol which are a solvent becomes to the utmost trace.

[0035] Other thermoplastic resin group, filler, drying agent, antistatic agent, antioxidant, the antistatic agent, colorant, flame retardant, ultraviolet light blocking agent and lubricant etc can be combined in resin composition of this invention in range which does not impair the object of this invention. Especially, gas barrier property under high humidity which is made object of the this invention by combining drying agent furthermore it is possible to improve. As example of concrete drying agent, salts which absorbs moisture as the salts, namely water of crystallization of hydrate formability, especially

ウムなどのリン酸塩、その無水物、その他の水和物形成性の塩類（例えばホウ酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、砂糖、シリカゲル）、高吸水性樹脂などが挙げられる。

【0036】本発明の樹脂組成物は、単層または積層体として、フィルム、シート、カップ、ボトルなどに成形できる。この時の成形方法としては特に制限はされず、熱成形、射出成形、ブロー成形、延伸ブロー成形など通常の成形方法で成形する事が出来る。得られた成形品はその優れたガスバリアー性と透明性から一般食品包装用容器、レトルト食品包装用容器、医薬品包装用容器として好適に使用する事が出来る。本発明の樹脂組成物は透明性に優れるため、特にフィルムとして用いた場合にその性質を効果的に発揮することが出来る。

【0037】フィルムの成形方法は特に限定されず、通常法にて成形する事が出来る。具体的にはTダイによる押出成形法、環状ダイを用いて押出された筒状体内に流体を導入しながら成形を行うインフレーション押出成形法、カレンダー成形法、などが例示される。またビニルアルコール系重合体（A）および膨潤性層状珪酸塩（B）を水およびアルコールからなる混合溶媒に分散させた溶液を用いて、流延法により本発明の樹脂組成物からなるフィルムを製造することも出来る。

【0038】本発明の樹脂組成物からなるフィルムの厚みは特に限定されないが、5～300 μ mであることが好ましい。5 μ m未満の場合は、フィルムの機械強度が不満足なものとなる虞があり、ピンホール等が発生しやすくなることがある。また、フィルムの厚みが300 μ mを超える場合は十分な透明性が得られない虞がある。フィルムの厚みはより好適には10～200 μ mであり、特に好適には10～100 μ mである。

【0039】本発明の樹脂組成物層を少なくとも一層有する積層体とする際他層に使用する樹脂としては、特に制限はなく、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンなどのポリオレフィン、ポリオレフィンを主体とする共重合体、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、6ナイロン、66ナイロンなどのポリアミド、ポリ塩化ビニリデンなどの熱可塑性樹脂、またはこれらの混合物が例示される。特に本発明の樹脂組成物を中間層として用いる場合にはポリエチレン、ポリプロピレンなどの耐湿性熱可塑性樹脂を用いると本発明が目的とする高温度下でのガスバリアー性が

monosodium phosphate, the disodium phosphate, trisodium phosphate and phosphoric acid three lithium, sodium pyrophosphate or other phosphate and anhydride, the salts of other hydrate formability (for example sodium borate, sodium sulfate, sugar and silica gel), you can list highly water absorbant resin etc.

[0036] It can form resin composition of this invention, in film, sheet, cup and bottle etc as monolayer or laminate. As molding method of this time especially restriction is not done, it is possible such as thermoforming, injection molding, blow molding and drawing blow molding to form with conventional molding method. as for molded article which is acquired it can use for ideal that the general food packaging container, as retort food packaging container and drug packaging container from gas barrier property and the transparency which are superior. As for resin composition of this invention because it is superior in transparency, when it uses as especially film it can show property in the effective.

[0037] Molding method of film especially is not limited, it is possible to form with standard method. Concretely while introducing fluid into cylinder which extrusion is done, making use of extrusion molding method and circular die due to T-die the inflation extrusion molding method, calender molding method and etc which form are illustrated. In addition it is possible also to produce film which consists of the resin composition of this invention vinyl alcohol polymer (A) and swellable stratified silicate (B) making use of solution which is dispersed to mixed solvent which consists of water and the alcohol, with casting method.

[0038] Thickness of film which consists of resin composition of this invention especially is not limited. It is desirable to be a 5 to 300 μ m. When it is under 5 μ m, there is an apprehension where mechanical strength of film becomes unsatisfactory ones, pinhole etc to occur are times when it becomes easy. In addition, when thickness of film exceeds 300 μ m, there is an apprehension where satisfactory transparency is not acquired. thickness of film is 10 to 200 μ m more ideally, especially is the 10 to 100 μ m ideally.

[0039] When making laminate which at least one layer it possesses resin composition layer of the this invention, there is not especially restriction as resin which is used for other layer, copolymer, polystyrene, polyethylene terephthalate, polycarbonate, 6 nylon, the 66 nylon or other polyamide, polyvinylidene chloride or other thermoplastic resin or these blend which designate for example polyethylene, the polypropylene, polybutene or other polyolefin and polyolefin as main component are illustrated. Especially when resin composition of this invention when it uses, as intermediate layer the polyethylene and polypropylene or

より効果的に発現される。

【0040】また、これらの樹脂と本発明の樹脂組成物との接着性が低い場合には、中間層に接着性樹脂層を設けるのが好ましい。接着性樹脂としては実用的にデラミネーションを生じないものであれば特に制限はされないが、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンなどのオレフィン系重合体に不飽和カルボン酸またはその無水物を変性して得られる変性オレフィン系重合体が挙げられる。具体的には無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-エチルアクリレート共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-酢酸ビニル共重合体などが例示され、これらの1種または2種以上の混合物を用いる事が出来る。

【0041】本発明の樹脂組成物からなる層を少なくとも1層有する積層体を製造する方法は、特に限定されないが、共押出法、溶融コーティング法、押出ラミネーション法、ドライラミネーション法などが挙げられる。またビニルアルコール系重合体(A)および膨潤性層状珪酸塩(B)を水およびアルコールからなる混合溶媒に分散させた溶液をフィルム、シート、カップ、ボトルなどの基材にコーティングし、次いで乾燥する事によって積層体を製造することも出来る。

【0042】

【実施例】以下に本発明を実施例などにより具体的に説明するが、本発明はこれにより何ら限定されない。実施例中の各測定は以下の方法で行った。

【0043】(1) メルトインデックス MI

ASTM D1238 65Tに準じて、190℃、2160g荷重の測定条件下で測定した。

【0044】(2) 酸素透過量 OTR

Modern Control社製のOX-TRAN10/50Aを使用し、20℃、85%RHおよび100%RHの条件下で測定した。

【0045】(3) 透明性

日本精密工学社製ヘイズメーターを使用し、JIS-K6714に準じてフィルムのヘイズ率を測定した。

【0046】(実施例1) 攪拌機付き容器中に膨潤性層

other moisture resistance thermoplastic resin are used, from gas barrier property under high humidity which the this invention makes objective is revealed in effective.

[0040] In addition, when adhesiveness of these resin and resin composition of this invention is low, it is desirable to provide adhesive resin layer in intermediate layer. If it is something which does not cause delamination in practical as the adhesive resin, especially restriction is not done. modified doing unsaturated carboxylic acid or its anhydride in polyethylene, polypropylene and polybutene or other olefin polymer you can list modified olefin polymer which is acquired. maleic anhydride grafted polyethylene, maleic anhydride grafted polypropylene, maleic anhydride grafted ethylene-ethyl acrylate copolymer and maleic anhydride grafted ethylene-vinyl acetate copolymer etc are illustrated concretely, they are possible to use blend of these one, two or more kinds.

[0041] Method which produces laminate which 1 layer possesses layer which consists of resin composition of this invention at least is not limited especially. coextrusion method and dissolving coating method, you can list extrusion lamination method and the dry lamination method etc. In addition vinyl alcohol polymer (A) and swellable stratified silicate (B) coating it does solution which is dispersed to mixed solvent which consists of water and alcohol in the film, sheet, cup and bottle or other group material, it is possible also to produce laminate by drying next.

[0042]

[Working Example(s)] This invention is explained concretely below with Working Example etc, but the this invention is not because of this limited. Each it measured in Working Example with method below.

[0043] (1) Melt index MI

According to ASTM D1238 65T, it measured under measurement condition of 190 °C and the 2160g load.

[0044] (2) Oxygen permeability OTR

You used OX-TRAN10/50A of modern control supplied, measured under condition of the 20 °C, 85 %RH and 100 %RH.

[0045] (3) Transparency

Nippon Seimitsu Kogaku K.K. (DN 70-881-6285) supplied haze meter was used, haze of film was measured according to the JIS-K6714.

[0046] (Working Example 1) Swellable stratified silicate (B) "C

状珪酸塩 (B) 「コープケミカル (株) 製合成スメクタイト SPN、層間 4 級アンモニウム: ポリオキシプロピレンメチルジエチルアンモニウム」 1 重量部を水に分散し、濃度 5 重量% のコロイド溶液を調製した。当該コロイド溶液に、エチレン含量 32 モル%、ケン化度 99.5 モル%、MI 4.4 g/10 分の EVOH 99 重量部を添加し、さらに EVOH 濃度が 10 重量%、メチルアルコール濃度が 65 重量% となるようにメチルアルコールおよび水を添加した後、60°C にて加熱攪拌して EVOH を溶解して、ビニルアルコール系重合体 (A) および膨潤性層状珪酸塩 (B) を水およびアルコールからなる混合溶媒に分散させた溶液を作成した。続いて当該溶液の入った容器を氷水で冷却、溶液を固化後、固形物をミキサーで粉碎し、50°C で予備乾燥後 105°C で 12 時間乾燥した。次にこの乾燥物を 240°C で溶融押出を行い、EVOH と膨潤性層状珪酸塩とからなるペレットを得た。

【0047】次いで、単一の T ダイに連結されたメルトチャンネルを有する内外層用押出機、中間層用押出機、メルトチャンネルを有する接着層用押出機の中の中間層用押出機に該ペレットを供給、内外層用押出機にポリプロピレン (三菱化学、ノーブレン PY 220) を供給、接着層用押出機に無水マレイン酸変性ポリプロピレン (三井化学、アドマー QF 500) を供給し、外層/接着層/中間層/接着層/外層の厚さ構成が 50/10/50/10/50 (単位: μm) の 3 種 5 層体を製造した。この時の成形温度は中間層用押出機のシリンダー温度が 230°C、内外層用押出機のシリンダー温度が 240°C、接着層用押出機のシリンダー温度が 230°C、T ダイ温度が 240°C であった。得られた積層体を用いて OTR の測定を行った結果を表 1 に示した。また該ペレットを T ダイを連結した押出機に供給、シリンダー温度 230°C、ダイ温度 230°C の条件で単層フィルムを製造し、得られた単層フィルムの透明性を測定した結果を表 1 に示した。

【0048】(実施例 2) 実施例 1 におけるスメクタイトの量を 2 部、EVOH の量を 98 部に変更した以外は実施例 1 と同様にして、積層体および単層フィルムを製造し、OTR および透明性の測定を行った結果を表 1 に示す。

【0049】(実施例 3) 実施例 1 におけるスメクタイトの量を 6、EVOH の量を 94 部に変更した以外は実

o-Op Chemical Co. Ltd. (DB 69-059-9402) make synthetic smectite SPN, interlayer quaternary ammonium: polyoxypropylene methyl diethyl ammonium" 1 part by weight was dispersed to water in mixer-equipped container, colloid solution of concentration 5 weight % was manufactured. In this said colloid solution, it added EVOH 99 parts by weight of ethylene content 32 mole%, degree of saponification 99.5 mole% and the MI 4.4 g/10 min, in order furthermore EVOH concentration for 10 weight % and methyl alcohol concentration to become 65 weight %, after adding methyl alcohol and water, heating and stirring doing with 60 °C, melting EVOH, vinyl alcohol polymer (A) and swellable stratified silicate (B) it drew up solution which is dispersed to mixed solvent which consists of the water and alcohol. Consequently it cooled container where this said solution enters with the ice water, solution after solidification, powder fragment did with 50 °C the 12 hours dried solid with mixer, with 105 °C after preliminary drying. This dried matter melt extrusion was done next with 240 °C, pellet which consists of EVOH and swellable stratified silicate was acquired.

[0047] Next, extruder for inside and outside layers which possesses melt channel which is connected to single T-die, said pellet was supplied to intermediate layer extruder in the extruder for adhesive layer which possesses intermediate layer extruder and melt channel, polypropylene (Mitsubishi Chemical Corporation (DB 69-056-6740) and Noblen PY220) was supplied to extruder for inside and outside layers, maleic anhydride-modified polypropylene (Mitsui Chemicals Inc. (DB 69-056-7037) and Admer QF500) was supplied to extruder for adhesive layer, thickness configuration of outer layer / adhesive layer / intermediate layer / adhesive layer / outer layer produced 3 kinds 5 layers body of 50/10/50/10/50 (unit: μm). As for molding temperature of this time cylinder temperature of intermediate layer extruder cylinder temperature of the 230 °C and extruder for inside and outside layers cylinder temperature of 240 °C and extruder for adhesive layer 230 °C and T-die temperature was 240 °C. Result of measuring OTR making use of laminate which is acquired was shown in Table 1. In addition said pellet was supplied to extruder which connects the T-die, monolayer film was produced with condition of cylinder temperature 230 °C and the die temperature 230 °C, result of measuring transparency of monolayer film which is acquired was shown in Table 1.

[0048] (Working Example 2) Quantity of smectite in Working Example 1 other than modifying the quantity of 2 part and EVOH in 98 part, laminate and the monolayer film are produced with as similar to Working Example 1, result of measuring OTR and transparency is shown in Table 1.

[0049] (Working Example 3) Quantity of smectite in Working Example 1 other than modifying the quantity of 6 and EVOH in

実施例 1 と同様にして、積層体および単層フィルムを製造し、OTR および透明性の測定を行った結果を表 1 に示す。

【0050】（実施例 4）実施例 1 における膨潤性層状珪酸塩（B）を「コープケミカル（株）製合成マイカ MPE、層間 4 級アンモニウム：ポリオキシプロピレンメチルジエチルアンモニウム」に変更した以外は実施例 1 と同様にして、積層体および単層フィルムを製造し、OTR および透明性の測定を行った結果を表 1 に示す。

【0051】（比較例 1）実施例 1 における EVOH をそのまま用い、実施例 1 と同様にして積層体および単層フィルムを製造し、OTR および透明性の測定を行った結果を表 1 に示す。

【0052】（比較例 2）実施例 1 における膨潤性層状珪酸塩（B）の代わりに「クニミネ工業（株）社製天然スメクタイトクニピアーフ」を用いた以外は実施例 1 と同様にして、積層体および単層フィルムを製造し、OTR および透明性の測定を行った結果を表 1 に示す。

【0053】（比較例 3）実施例 1 における膨潤性層状珪酸塩（B）を「コープケミカル（株）製合成スメクタイト STN、層間 4 級アンモニウム：トリオクチルメチルアンモニウム」に変更した以外は実施例 1 と同様にして、積層体および単層フィルムを製造し、OTR および透明性の測定を行った結果を表 1 に示す。

【0054】（比較例 4）実施例 1 における EVOH をエチレン含量 74 モル%、ケン化度 99.3 モル%、MI 25 g/10 分の EVOH に変更した以外は実施例 1 と同様にして、積層体および単層フィルムを製造し、OTR および透明性の測定を行った結果を表 1 に示す。

【0055】表 1 の結果から明らかなように、本発明の実施例 1～4 は何れも高湿度下でのガスバリアー性に優れ、しかも高い透明性を保っているのに対し、膨潤性層状珪酸塩（B）を添加していない比較例 1 においては高湿度下でのバリアー性が低い事が判る。また層間を 4 級アンモニウムで交換されていない層状珪酸塩を用いた比較例 2 および層間を交換している 4 級アンモニウムが本発明以外の構造である比較例 3 の場合にはガスバリアー性および透明性が何れも低い事が判る。また、EVOH のエチレン含量が 70 モル%を超える比較例 4 の場合にはガスバリアー性が低い事が判る。

94 part, laminate and monolayer film are produced with as similar to Working Example 1, result of measuring OTR and transparency is shown in Table 1.

[0050] (Working Example 4) Other than modifying swellable stratified silicate (B) in Working Example 1 in "Co-Op Chemical Co. Ltd. (DB 69-059-9402) make synthetic mica MPE, interlayer quaternary ammonium: polyoxypropylene methyl diethyl ammonium" laminate and the monolayer film are produced with as similar to Working Example 1, result of measuring OTR and transparency is shown in Table 1.

[0051] (Comparative Example 1) EVOH in Working Example 1 is that way used, laminate and monolayer film are produced with as similar to Working Example 1, result of measuring OTR and transparency is shown in Table 1.

[0052] (Comparative Example 2) Other than using "Kunimine Industries Co., Ltd. supplied natural smectite Kunipia F" in place of swellable stratified silicate (B) in Working Example 1 laminate and monolayer film are produced with as similar to Working Example 1, result of measuring OTR and transparency is shown in Table 1.

[0053] (Comparative Example 3) Other than modifying swellable stratified silicate (B) in Working Example 1 in "Co-Op Chemical Co. Ltd. (DB 69-059-9402) make synthetic smectite STN, interlayer quaternary ammonium: trioctyl methyl ammonium" laminate and the monolayer film are produced with as similar to Working Example 1, result of measuring OTR and transparency is shown in Table 1.

[0054] (Comparative Example 4) EVOH in Working Example 1 other than modifying in EVOH of ethylene content 74 mole%, the degree of saponification 99.3 mole% and MI 25 g/10 min, laminate and monolayer film are produced with as similar to Working Example 1, result of measuring OTR and transparency is shown in Table 1.

[0055] As been clear from result of Table 1, Working Example 1 to 4 of this invention in each case is superior in gas barrier property under high humidity, it understands that the barrier property under high humidity is low regarding Comparative Example 1 which does not add the swellable stratified silicate (B) furthermore vis-a-vis maintaining high transparency. In addition when interlayer it is a Comparative Example 3 where quaternary ammonium which exchanges Comparative Example 2 and interlayer which use stratified silicate which is not exchanged with quaternary ammonium is structure other than this invention, gas barrier property and transparency in each case low thing understands. In addition, when it is a Comparative Example 4 where ethylene content of EVOH exceeds the 70 mole%, it understands that gas barrier property is

low.

【0056】

[0056]

【表1】

[Table 1]

	樹脂組成物の組成					OTR		透明性 (%)
	EVOH		膨潤性層状珪酸塩			(cc・20 μ/m ² ・day・atm)		
	エタン含量 (モル%)	含有量 (重量部)	層状珪酸塩 の種類	層間の4級 アミン	含有量 (重量部)	85%RH	100%RH	
実施例 1	32	99	ス멕タイト	ホリキシアロピレン メチルエチルアミン	1	1.0	11	2.7
実施例 2	32	98	ス멕タイト	ホリキシアロピレン メチルエチルアミン	2	0.6	8	3.4
実施例 3	32	94	ス멕タイト	ホリキシアロピレン メチルエチルアミン	6	0.4	6	5.8
実施例 4	32	98	マイカ	ホリキシアロピレン メチルエチルアミン	2	0.5	6	3.8
比較例 1	32	100	—	—	0	1.7	25	1.7
比較例 2	32	94	ス멕タイト	—	6	0.6	15	18
比較例 3	32	98	ス멕タイト	トリオクチルメチルアミン	2	1.6	24	1.4
比較例 4	74	98	ス멕タイト	ホリキシアロピレン メチルエチルアミン	2	18	50	3.4

【0057】

[0057]

【発明の効果】本発明の樹脂組成物よりなるフィルムなどの成形品は高湿度下におけるガスバリアー性に優れ、かつ透明性が良好であることから、食品包装材料、医薬品包装材料として好適である。

[Effects of the Invention] As for film or other molded article which consists of resin composition of this invention it is superior in gas barrier property in under high humidity, it is ideal from fact that at same time transparency is satisfactory, as food packaging material and the drug packaging material.